

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

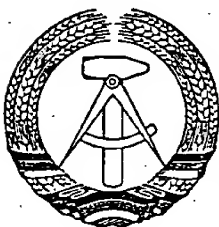
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 01. IX. 1962 (WP 45 I / 81 388)

Priorität: —

In Kraft getreten: 05. I. 1966

Ausgabetag: 05. VIII. 1967

**Erfinder zugleich Inhaber:**

Erhard Kühne, Berlin

Lothar Neeb, Berlin

Dipl.-Chem. Gernot Protze,

Dahlwitz-Hoppegarten/über Neuenhagen

(b Berlin)

Anneliese Sörensen, Berlin

### Trägerstoff für pulverförmige organische Schädlingsbekämpfungsmittel

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer für diesen Zweck bisher nicht in Betracht gezogenen hochdispersen hydratisierten Kieselsäure mit spezifischen, besonders vorteilhaften Eigenschaften als Träger für organische Wirkstoffe, die in Pulverform der Schädlingsbekämpfung, insbesondere dem Pflanzenschutz dienen.

Es sind bereits Siliciumverbindungen, beispielsweise Calciumsilikate und oberflächenveresterte kiesel-säurehaltige Substanzen sowie Kieselsäuren, als Trägerstoffe für pulverförmige organische Schädlingsbekämpfungsmittel in Vorschlag gebracht worden. Jedoch ist deren Gewinnung relativ umständlich und ihre physikalischen Eigenschaften genügen nicht, um hohe Wirkstoffkonzentrationen zu tragen oder etwa Formulierungen mit ungereinigten, schmierigen oder flüssigen Wirkstoffen für Spritzpulver zu gestatten.

Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Siliciumverbindung ausfindig zu machen, die sich besser als die bisher verwendeten zur Formulierung von Pflanzenschutz-Wirkstoffen, insbesondere solcher von hoher Konzentration oder von geringem Reinheitsgrad eignet.

Es wurde nun gefunden, daß diesen besonderen und allen Anforderungen, die an einen Trägerstoff hoher Qualität zu stellen sind, die erfindungsgemäß verwendete hochdisperse, hydratisierte und mit weiteren besonders vorteilhaften Eigenschaften ausgestattete Kieselsäure zu genügen vermag, die aus Wasserglas, beispielsweise mit einer Ammoniumsulfat-Lösung bei pH-Werten zwischen 7 und 8 und Temperaturen zwischen 30 und 60°C gefällt und unter speziellen Bedingungen bis zu

einem konstanten Wassergehalt getrocknet wird. Die Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Kieselsäure werden durch folgende Werte gekennzeichnet:

SiO<sub>2</sub>-Gehalt: etwa 90%

Spez.-Gew.: 1,8 bis 2,1 g/cm<sup>3</sup>

Struktur: amorph

pH-Wert (10%ige Aufschlämmung in Wasser): 6,5 bis 8,5 vorzugsweise 7,5

frei von Metallen der Erdalkaligruppe und von Eisen physikalisch gebundenes Wasser (bzw. Wasseradsorption der wasserfreien Substanz an der Luft): 4 bis 8%, vorzugsweise 6%

chemisch gebundenes Wasser: 3,5 bis 4,5 (± 17,5 bis 22,5% Silanol-Gruppen)

spez. Oberfläche: mindestens 110, vorzugsweise 120 bis 140 m<sup>2</sup>/g

Flächenäquivalent je Hydroxylgruppe: 3,6 bis 6,0 Å<sup>2</sup>

zugängliches Porenvolumen: mindestens 0,7, vorzugsweise 1,4 bis 2,0 cm<sup>3</sup>/g

Makroporenvolumen: mindestens 0,2, vorzugsweise 0,8 bis 1,4 cm<sup>3</sup>/g (Porendurchmesser über 10<sup>-5</sup> cm)

Porosität: 60 bis 80%

mittlere Teilchengröße: 0,025 µm

Die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Trägerstoffes über die bisher bekannten beruht auf der Verbindung eines pH-Wertes von 6,5 bis 8,5 mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 110 m<sup>2</sup>/g, einer äußerst geringen Teilchengröße, einer hohen Porosität mit überwiegendem Anteil an Makroporen und vor allem einer ge-

nügend hohen Zahl von speziell an der Oberfläche wirkenden, ionisierbaren Hydroxylgruppen. Aus dem Zusammenwirken dieser Eigenschaften ergibt sich ein besonders starkes Adsorptionsvermögen des erfindungsgemäßen Trägerstoffes für hochdisperse biocide Wirkstoffteilchen sowie eine hohe Hydratation der benetzten Teilchen in wäßriger Dispersion, wobei die Kieselsäure eine ausgezeichnete Schutzkolloidwirkung ausübt und die biociden Dispersen weitgehend unempfindlich gegen Elektrolyteinwirkungen und Änderungen des pH-Wertes macht.

Häufig wird als Kriterium der Brauchbarkeit des Trägerstoffes für Pflanzenschutzmittel die Größe der spezifischen Oberfläche, die als maßgeblich für die Adsorptionsfähigkeit gilt, angesehen. Überraschend hat sich jedoch gezeigt, daß die erfindungsgemäße Kieselsäure trotz ihrer nur mittelgroßen spezifischen Oberfläche den bisher bekannten Trägern mit einer höheren spezifischen Oberfläche weit überlegen ist.

Dies geht aus Vergleichsversuchen hervor, bei denen ein pulverförmiges technisches DDT mit einem Gehalt von 76% wirksamer p,p'-Komponente, unter Beifügung der gebräuchlichen Zusatzstoffe, mit Trägerstoffen unterschiedlicher spezifischer Oberfläche bei sonst gleichen Bedingungen vermischt und vermahlen und dann die Schwebefähigkeit wäßriger Dispersen dieser Gemische geprüft wurden. Bei diesen Versuchen wurden folgende Trägerstoffe eingesetzt:

#### Träger A:

Hochdisperses, mit organischen, suspensionsstabilisierenden Verbindungen versehenes Aluminiumsilikat mit einer spezifischen Oberfläche von 19 m<sup>2</sup>/g

#### Träger B:

Synthetische, durch Fällung hergestellte hydratisierte Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 90 m<sup>2</sup>/g

#### Träger C:

Synthetisch durch Fällung hergestellte hydratisierte Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 500 m<sup>2</sup>/g

#### Träger D:

Synthetisch durch pyrogene Zersetzung hergestellte Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 315 m<sup>2</sup>/g

#### Träger E:

Erfindungsgemäße Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 110 m<sup>2</sup>/g

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

Formulierung aus 75% technischem DDT und	Schwebefähigkeit einer wäßrigen Dispersion (nach WHO geprüft)
Träger A	21%, flockt stark
Träger B	44%, flockt stark
Träger C	unbrauchbar, flockt sehr stark
Träger D	unbrauchbar, flockt sehr stark
Erfindungsgemäßer Träger	70%

Die erfindungsgemäße Kieselsäure läßt sich, anders als die bisher bekannten Trägerstoffe, auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften zur Herstellung pulverförmiger Formulierungen organischer Schädlingsbekämpfungsmittel mit bis zu 90%igem Wirkstoffgehalt verwenden. Diese Verwendbarkeit erstreckt sich nicht nur auf biocide Wirkstoffe unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung, also beispielsweise auf chlorierte und sulfonierte Kohlenwasserstoffe, auf chlorierte Terpene, Phosphorsäureester, Carbamate und Thiocarbamate, sondern auch auf hochgradig unreine, auf schmierige und flüssige Wirkstoffe.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse von Formulierungen verschiedener Wirkstoffe mit dem erfindungsgemäßen Trägerstoff in bezug auf die erreichte Schwebefähigkeit wäßriger Dispersen dieser Gemische:

Tabelle 2

Formulierungen mit dem erfindungsgemäßen Trägerstoff	Schwebefähigkeit wäßriger Dispersen (Prüfung nach WHO)
50% DDT-Wirkstoff (techn.) mit 70% p,p'-Gehalt	70%
50% Toxaphen, sirupös	87%
50% Methylparathion, flüssig	70%
65% Methylparathion, flüssig	52%
ein Gemisch von 30% DDT-Wirkstoff (techn.) mit 76% p,p'-Gehalt, 30% Dimethyldithiocarbaminsäurem Zink	53%
15% Chlorfenson-Wirkstoff (techn.) und 4% Lindan	
90% Dimethylthiocarbaminsäures Zink	69%

Mit den bisherigen Trägerstoffen dagegen können die in Tabelle 2 angeführten Wirkstoffe in derart hohen Konzentrationen nicht oder nur zu völlig unzureichenden Qualitäten verarbeitet werden.

Die mit der erfindungsgemäßen Kieselsäure hergestellten Pulver übertreffen anwendungstechnisch — d. h. in der üblichen Form der wäßrigen Spritzbrühe — in wesentlichen Punkten, zum Teil beträchtlich, die von der World Health Organization (WHO) und International Cooperation Administration (ICA) für derartige Formulierungen aufgestellten, allgemein anerkannten und verbindlichen Mindest- bzw. Höchstwerte, beispielsweise hinsichtlich der Schwebefähigkeit, der Benetzbarkeit, der Korngröße, der Rieseigenschaften, der Klebeneigung und der Lagerbeständigkeit. Selbst schmierige und flüssige Wirkstoffe, mit dem erfindungsgemäßen Träger formuliert, zeigten sich nach einer extremen Belastungsprobe, nämlich einer Lagerung über einen Zeitraum von 268 Stunden (WHO-Bedingung 24 Stunden) bei 55°C (WHO-Tropenlagerungstemperatur) und einer Belastung von 177 g/cm<sup>2</sup> (WHO-Bedingung 25 g/cm<sup>2</sup>), in ihren guten anwendungstechnischen Eigenschaften völlig verändert.

Die ökonomischen Vorteile der Verwendung des erfindungsgemäßen Trägerstoffes liegen außer in der Möglichkeit des Einsatzes hochkonzentrierter und ungereinigter, schmieriger oder flüssiger Wirkstoffe auch in der Einsparung von Spritzbrühe durch Verwendung höher

Wirkstoffkonzentrationen, in der auf die amorphe Struktur des Trägers zurückzuführenden größeren Schonung der Spritzgeräte bei Verwendung von Spritzbrühen, in der verminderten Silikosegefahr beim Umgang mit dem Pulver und schließlich in der guten Lagerbeständigkeit der mit dem erfindungsgemäßen Trägerstoff formulierten Pulver, selbst bei Temperaturen von 40 bis 50 °C.

Die Herstellung der Pulver mit dem erfindungsgemäßen Trägerstoff erfolgt in der üblichen Weise. Der Trägerstoff kann allein oder zusammen mit anderen solchen sowie mit den jeweils noch erforderlichen Formulierungshilfsstoffen (Netz-, Dispergier-, Haftmitteln, Schutzkolloiden) angewendet werden.

#### Patentansprüche:

1. Trägerstoff für als Spritzpulver zu verwendende pulverförmige organische Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß eine amorphe, hochdisperse, hydratisierte Kieselsäure mit einem Gehalt von etwa 90%  $\text{SiO}_2$ , einem pH-Wert (10%ige Aufschlämmung in Wasser) von 6,5 bis 8,5, vorzugsweise von 7,5, einem Gehalt an physikalisch gebundenem Wasser von 4 bis 8%, vorzugsweise 6%, einem Gehalt an chemisch gebundenem Wasser von 3,5 bis 4,5% ( $\cong$  17,5 bis 22,5% Silanolgruppen), einer spezifischen Oberfläche von mindestens 110, vorzugsweise 120 bis 140  $\text{m}^2/\text{g}$ , einem Flächenäquivalent je Hydroxylgruppe von 3,6 bis 6,0  $\text{\AA}^2$ ,

einem zugänglichen Porenvolumen von mindestens 0,7, vorzugsweise 1,4 bis 2,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ , einem Makroporenvolumen von mindestens 0,2, vorzugsweise 0,8 bis 1,4  $\text{cm}^3/\text{g}$ , einer Porosität von 60 bis 80%, einer mittleren Teilchengröße von 0,025  $\mu\text{m}$  und einem spezifischen Gewicht von 1,8 bis 2,1  $\text{g}/\text{cm}^3$  verwendet wird.

2. Trägerstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er bevorzugt zur Herstellung von Spritzpulvern aus hochkonzentrierten und solchen organischen Wirkstoffen dient, die in ungereinigter, schmieriger und bzw. oder flüssiger Form vorliegen.

3. Trägerstoff nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit dem erfindungsgemäßen Träger zu formulierenden organischen Wirkstoffe bevorzugt den Gruppen der chlorierten Kohlenwasserstoffe, der sulfonierten Kohlenwasserstoffe, der Carbamate, der Thio-carbamate, der chlorierten Terpene und der Phosphorsäureester angehören.

4. Trägerstoff nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verwendung in der üblichen Weise, mit den üblichen Zusätzen an Formulierungshilfsstoffen und mit oder ohne einen weiteren Trägerstoff erfolgt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

USA 25 420 61 (Cl. 167-42)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## CONCISE EXPLANATION OF PRIOR ART REFERENCES

**DD 42 948** relates to a carrier material for organic pesticides which are formulated as powders. Said carrier material consists of amorphous, highly disperse, hydrated silicic acid having a  $\text{SiO}_2$  content of approximately 90 % and a pH in the range of 6.5 to 8.5 (in 10% aqueous dispersion). The specific surface is at least  $110 \text{ m}^2/\text{g}$ , the mean particle size is  $0.025 \text{ }\mu\text{m}$ , and the specific weight is in the range of  $1.8$  to  $2.1 \text{ g/cm}^3$ . These silicic acids are highly porous, and are obtainable by precipitation or by pyrogenic decomposition, and they can be used for producing formulations of organic pesticides in powder form. They are particularly suitable for use in combination with highly concentrated active substances, or of active substances, which are impure, greasy or liquid.

**DE 40 29 304 A1** concerns herbicide formulations having an enhanced herbicidal activity which is caused by a synergistic action of specific group of surfactants and specific group of herbicide compounds. In particular, this enhanced activity is observed when surfactants from the group of  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$  alkyl polyglycol ether sulphates (and their physiologically acceptable salts) are combined with selective herbicides having foliar action, or with the non-selective herbicides glyphosate, paraquat or diquat, which also have foliar action. Selective herbicides having foliar action can be selected, for example, from the groups of urea derivatives or sulfonyl urea herbicides. The herbicide agents may be formulated, for instance, as powders, emulsions or suspension concentrates. These formulations are then used to prepare aqueous spray mixtures to be applied to the weeds. The surfactant concentration in the aqueous spray mixtures is in the range of 0.05 to 2 %-wt..

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**